

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019186

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-426610
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

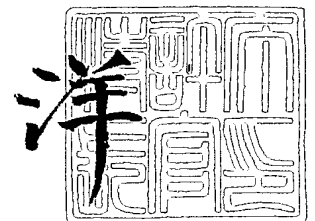
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 6 1 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 6 6 1 0]

出 願 人 住友化学株式会社
Applicant(s): 株式会社日立製作所

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

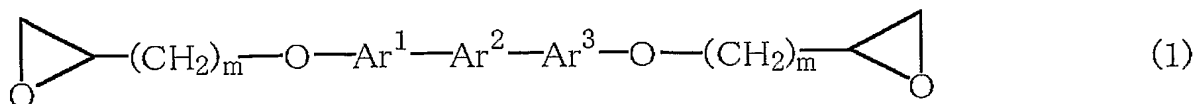


【書類名】 特許願
【整理番号】 P156585
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 43/00
C08L 63/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社
 【氏名】 田中 慎哉
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所
 日立研究所内
 【氏名】 竹澤 由高
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社 日立製作所
 日立研究所内
 【氏名】 ▲高▼橋 裕之
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000005108
 【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010238
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0212949

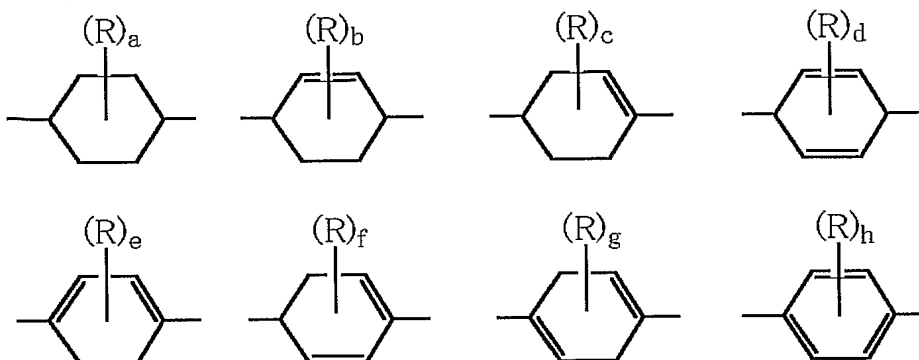
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記

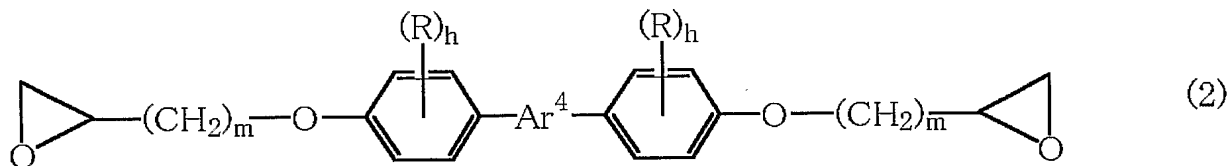


で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は 1~9 の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数 1~18 のアルキル基を表わし、 a は 1~8 の整数を、 b 、 e および g は 1~6 の整数を、 c は 1~7 の整数を、 d および h は 1~4 の整数を、 f は 1~5 の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。))

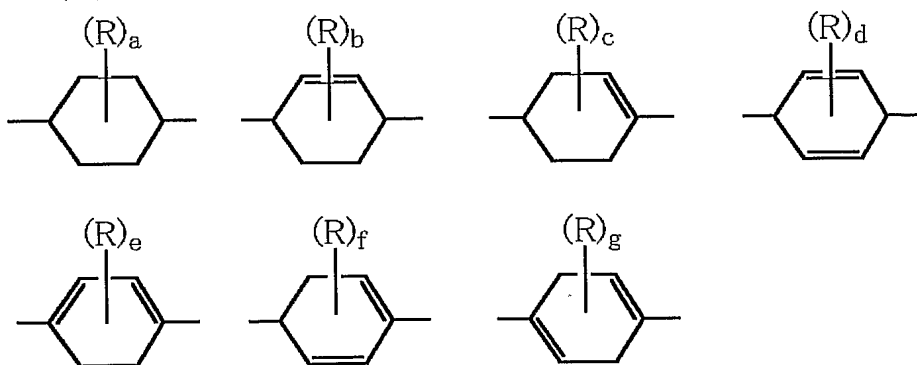
で示されるエポキシ化合物。

【請求項 2】

前記式 (1) で示されるエポキシ化合物が、式 (2)



(式中、 Ar^4 は、下記



で示されるいずれかの二価基を表わし、 R 、 m 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は上記と同一の意味を表わす。)

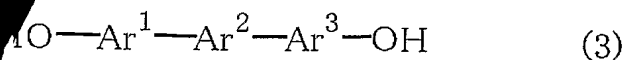
で示されるエポキシ化合物である請求項 1 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 3】

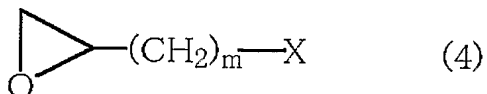
前記式 (1) または (2) の式中、 m が 1 である請求項 1 または請求項 2 に記載のエポキシ化合物。

【請求項 4】

式 (3)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は上記と同一の意味を表わす。)
で示される化合物と式 (4)



(式中、 m は上記と同一の意味を表わし、 X はハロゲン原子を表わす。)
で示される化合物を塩基の存在下に反応させることを特徴とする前記式 (1) で示される
エポキシ化合物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエポキシ化合物と硬化剤とを含んでなることを特徴と
する組成物。

【請求項 6】

硬化剤が、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタ
ン、1, 5-ジアミノナフタレンまたは *p*-フェニレンジアミンである請求項 5 に記載の
組成物。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の組成物を硬化せしめてなることを特徴とするエポキシ樹脂硬
化物。

【請求項 8】

請求項 4 または 5 に記載の組成物を基材に塗布もしくは含浸せしめ、半硬化せしめてな
ることを特徴とするプリプレグ。

【書類名】明細書

【発明の名称】エポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物

【技術分野】

【0001】

本発明はエポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

メソゲン基を有するエポキシ化合物を、例えばジアミン化合物等の硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すことが知られている（例えば特許文献1参照。）。しかしながら、かかるエポキシ化合物は、透明化温度が高いため、例えばジアミノジフェニルメタン等の硬化剤を用いて、硬化温度以下で熔融混合して硬化させることは困難であった。

【0003】

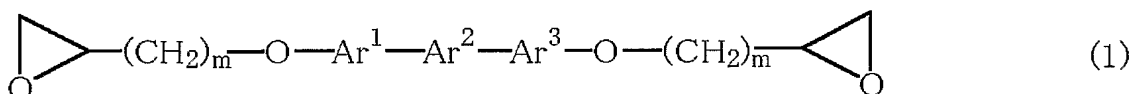
【特許文献1】特開平9-118673号公報

【発明の開示】

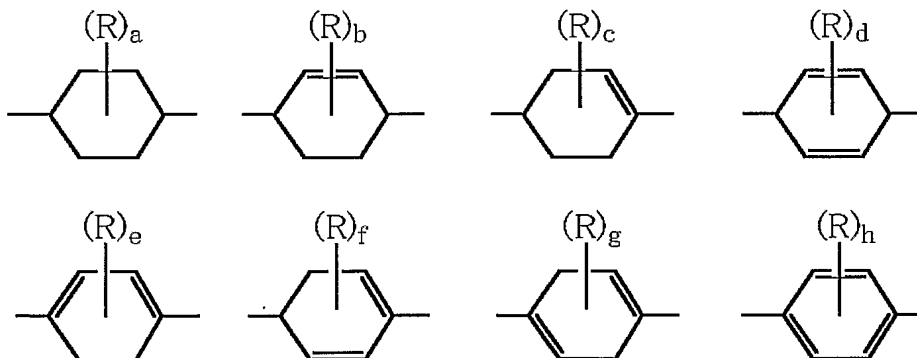
【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような状況のもと、本発明者らは、液晶性を示すエポキシ樹脂硬化物の原料となり得る新規なエポキシ化合物であって、より透明化温度の低いエポキシ化合物を開発すべく鋭意検討したところ、下記式（1）



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記



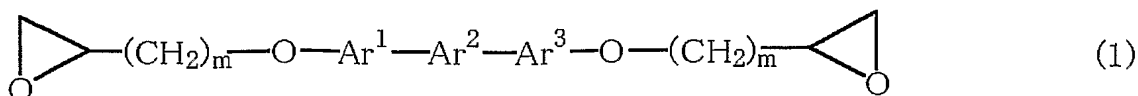
で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。）

で示されるエポキシ化合物が、透明化温度が低く、また、該エポキシ化合物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物が液晶性を示すことを見出し、本発明に至った。

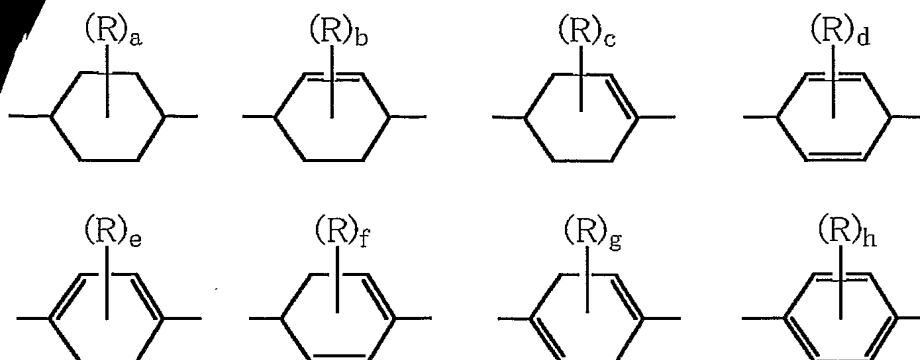
【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、式（1）



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記



で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。

で示されるエポキシ化合物および該エポキシ化合物を硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物を提供するものである。

【発明の効果】

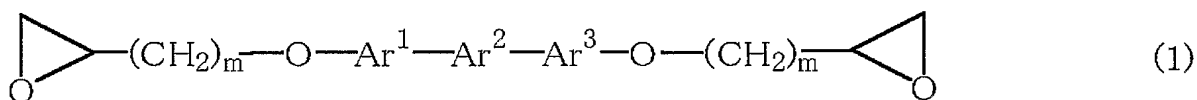
【0006】

本発明のエポキシ化合物は透明化温度が低く、硬化温度以下で、硬化剤と熔融混合が可能となり、また該エポキシ化合物を、硬化剤を用いて硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すだけでなく、高い熱伝導率を有するため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性を要求される絶縁材料としても有用である。

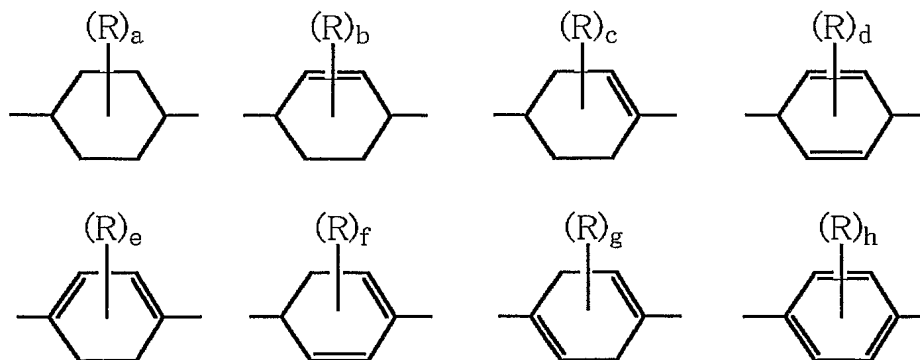
【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の下記式(1)



で示されるエポキシ化合物(以下、エポキシ化合物(1)と略記する。)の式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記に示すいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。



ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。

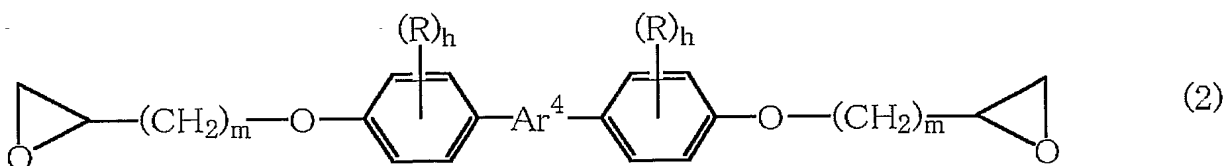
【0008】

炭素数1～18のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -デシル基、

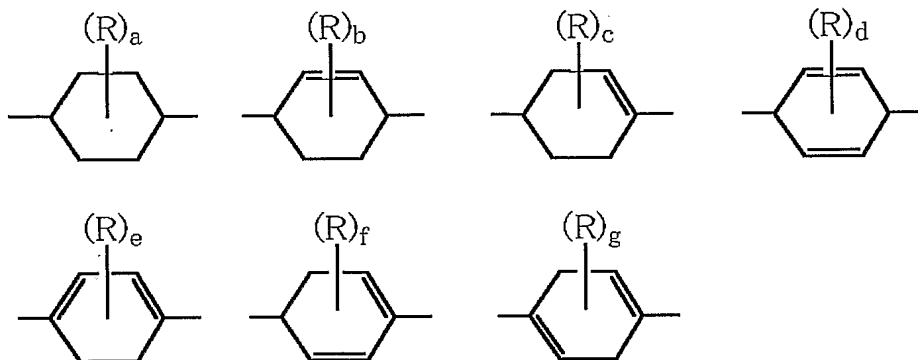
n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-オクタデシル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1~18のアルキル基が挙げられる。

【0009】

かかるエポキシ化合物(1)の中でも、下記式(2)



(式中、Ar⁴ は、下記に示すいずれかの二価基を表わし、



R、m、a、b、c、d、e、f、gおよびhは上記と同一の意味を表わす。)

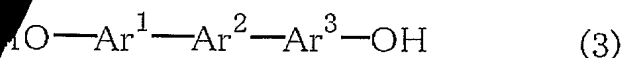
で示されるエポキシ化合物が好ましく、中でも、上記式(2)で示されるエポキシ化合物の式中、mが1であるエポキシ化合物が特に好ましい。

【0010】

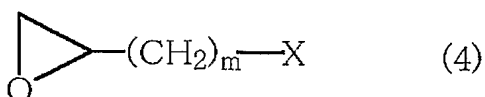
かかるエポキシ化合物(1)としては、例えば1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン、1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-2-シクロヘキセン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-2-シクロヘキセン、1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-2,5-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-2,5-シクロヘキサジエン、1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1,4-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1,4-シクロヘキサジエン、1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、1,4-ビス(4-オキシラニルメトキシフェニル)ベンゼン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)ベンゼン、1-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)シクロヘキサン、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0011】

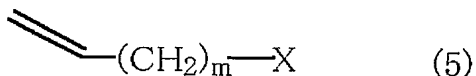
かかるエポキシ化合物(1)は、例えば下記式(3)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は上記と同一の意味を表わす。) 示される化合物 (以下、化合物 (3) と略記する。) と下記式 (4)



(式中、 m は上記と同一の意味を表わし、 X はハロゲン原子を表わす。) 示される化合物 (以下、化合物 (4) と略記する。) を塩基の存在下に反応させる方法、上記化合物 (3) と下記式 (5)



(式中、 m および X は上記と同一の意味を表わす。) 示される化合物 (以下、化合物 (5) と略記する。) とを塩基の存在下に反応させ、次いで例えば m -クロロ過安息香酸等の酸化剤を作用させる方法等が挙げられ、前者の化合物 (3) と化合物 (4) を塩基の存在下に反応させる方法が好ましい。

【0012】

化合物 (3) と化合物 (4) を塩基の存在下に反応させて、化合物 (1) を製造する方法について、まず説明する。化合物 (3) としては、例えば 1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-シクロヘキセン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -1-シクロヘキセン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-シクロヘキセン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -2-シクロヘキセン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2, 5-シクロヘキサジエン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -2, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 5-シクロヘキサジエン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -1, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 4-シクロヘキサジエン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -1, 4-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3-シクロヘキサジエン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1- (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4- (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が挙げられる。かかる化合物 (3) は、例えば特開 2002-234856 号公報等の公知の方法に準じて製造することができる。

【0013】

化合物 (4) の式中、 X はハロゲン原子を表わし、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、臭素原子等が挙げられる。かかる化合物 (4) としては、例えばエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、2- (クロロエチル) オキシラン、2- (ブロモエチル) オキシラン等が挙げられ、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等の $m=1$ の化合物が好ましい。かかる化合物 (4) の使用量は、化合物 (3) に対して、通常 2 ~ 100 モル倍、好ましくは 2 ~ 30 モル倍である。

【0014】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基が挙げられ、その使用量は、化合物 (3) に対して、通常 2 ~ 5 モル倍である。

【0015】

化合物 (3) と化合物 (4) の反応は、通常溶媒中、塩基の存在下に、その両者を混合

することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、副生成物の生成が抑制されやすいという点で、親水性溶媒が好ましい。親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メトキシメチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒等の単独もしくは混合溶媒が挙げられ、中でも、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましく、中でも、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。溶媒の使用量は、化合物(3)に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0016】

反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。反応温度は、通常10~150℃である。なお、本反応は、反応の進行に伴い、水が副生するが、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実施することが好ましく、水が共沸除去される反応温度や反応圧力で反応を実施することが好ましい。

【0017】

反応終了後、例えば残存する化合物(4)を除去し、必要に応じて親水性溶媒を加え、不溶分を濾別した後、冷却処理することにより、エポキシ化合物(1)を結晶として取り出すことができる。取り出したエポキシ化合物(1)は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

【0018】

続いて、化合物(3)と化合物(5)とを塩基の存在下に反応させ、次いで例えばm-クロロ過安息香酸等の酸化剤を作用させて、エポキシ化合物(1)を製造する方法について説明する。

【0019】

化合物(5)としては、例えばアリルクロリド、アリルブロミド等が挙げられ、その使用量は、化合物(3)に対して、通常2~100モル倍、好ましくは3~30モル倍である。

【0020】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、例えばピリジン等の有機塩基が挙げられ、その使用量は、化合物(3)に対して、通常2~5モル倍である。なお、反応条件下で液体である有機塩基を用いる場合は、かかる有機塩基を反応溶媒を兼ねて過剰量用いてもよい。

【0021】

化合物(3)と化合物(5)の反応は、通常溶媒中、塩基の存在下に、その両者を混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、前記化合物(3)と化合物(4)との反応で用いられる溶媒と同様のものが挙げられる。また、前記したとおり、反応条件下で液体である有機塩基を塩基として用いる場合には、該有機塩基を反応溶媒として用いてもよい。

【0022】

反応終了後、そのまま酸化剤を作用させてもよいし、例えば反応液と水を混合し、化合物(3)と化合物(5)の反応生成物を取り出した後、酸化剤を作用させてもよい。酸化剤の使用量は、化合物(3)と化合物(5)の反応生成物に対して、通常2~10モル倍である。

【0023】

酸化剤を作用させた後、必要に応じて残存する酸化剤を分解処理した後、濃縮処理することにより、エポキシ化合物(1)を取り出すことができる。

【0024】

続いて、エポキシ化合物(1)と硬化剤とを含んでなる組成物について説明する。

【0025】

本発明の組成物は、エポキシ化合物（1）と硬化剤をそのままもしくは溶媒中で混合することにより得られる。本発明の組成物は、一種のエポキシ化合物（1）と硬化剤を含んでいてもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物（1）と硬化剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えば酢酸ブチル等のエステル系溶媒、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール系溶媒等が挙げられる。

【0026】

硬化剤としては、その分子内に、エポキシ基と硬化反応し得る官能基を少なくとも2個有するものであればよく、例えば該官能基がアミノ基であるアミン系硬化剤、該官能基が水酸基であるフェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂（フェニレン骨格、ジフェニレン骨格等を有する）、ナフトールアラキル樹脂、ポリオキシスチレン樹脂等、該官能基がカルボキシル基である酸無水物等が挙げられ、中でも、アミン系硬化剤が好ましい。アミン系硬化剤としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2～20の脂肪族多価アミン、例えばp-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,1-ビス（4-アミノフェニル）シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス（4-アミノフェニル）フェニルメタン等の芳香族多価アミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ジシアノジアミド等の脂環式多価アミン等が挙げられ、芳香族多価アミンが好ましく、中でも4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、1,5-ジアミノナフタレン、p-フェニレンジアミンが特に好ましい。フェノール樹脂としては、例えばアニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、例えばジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、レゾール型フェノール樹脂等の特殊フェノール樹脂等が挙げられ、ポリオキシスチレン樹脂としては、例えばポリ（p-オキシスチレン）等が挙げられる。酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

【0027】

かかる硬化剤は、該硬化剤中のエポキシ基と硬化反応し得る官能基の総量が、エポキシ化合物（1）中のエポキシ基の総量に対して、通常0.5～1.5倍、好ましくは0.9～1.1倍となる量が用いられる。

【0028】

本発明のエポキシ組成物は、エポキシ化合物（1）および硬化剤以外に、前記したように前記溶媒を含んでいてもよいし、また、エポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を妨げない限り、他のエポキシ化合物を含んでいてもよく、また、各種添加剤を含んでいてもよい。他のエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、オルソクレゾール型エポキシ化合物、ビフェノールジグリシジルエーテル、4,4'-ビス（3,4-エポキシブテン-1-イロキシ）フェニルベンゾエート、ナフタレンジグリシジルエーテル、 α -メチルスチルベン-4,4'-ジグリシジルエーテル等が挙げられる。添加剤としては、例えば溶融破碎シリカ粉末、溶融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、二次凝集シリカ粉末等のシリカ粉末、例えばアルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、ガラス繊維等の充填材、例えばトリフェニルホスフィン、1,8-アザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、2-メチルイミダゾール等の硬化促進剤、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、例えばカーボンブラック等の着色剤、例えばシリコンオイル、シ

リコーンゴム等の低応力成分、例えば天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸またはその金属塩、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等が挙げられる。かかる他のエポキシ化合物や添加剤の含量は、本発明のエポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を損なわない量であれば特に問題ない。

【0029】

続いて本発明のエポキシ樹脂硬化物について説明する。本発明のエポキシ樹脂硬化物は、前記エポキシ化合物（1）と硬化剤を含んでなるエポキシ組成物を硬化せしめることにより製造することができる。得られたエポキシ樹脂硬化物は、液晶性を示すだけでなく、高い熱伝導率を示すため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性が要求される絶縁材料等として有用である。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂硬化物は、一種のエポキシ化合物と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物（1）と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよい。

【0031】

前記エポキシ組成物を硬化せしめエポキシ樹脂硬化物を製造する方法としては、例えば所定温度まで加熱して硬化させる方法、前記エポキシ組成物を加熱溶融して金型等に注ぎ、該金型をさらに加熱して成形する方法、前記エポキシ組成物を溶融し、得られる溶融物をトランスファー成形機で予め加熱された金型に注入し硬化する方法、前記エポキシ組成物をB-ステージと呼ばれる部分硬化し、得られる部分硬化物を粉碎してなる粉末を金型に充填し、該充填物を溶融成形する方法、前記エポキシ組成物を必要に応じて溶媒に溶解し、50～150℃程度で攪拌しながらB-ステージ化し、得られた溶液をキャストした後、溶媒を通風乾燥等で乾燥除去し、必要に応じてプレス機等で圧力をかけながら100～220℃程度で1～24時間程度加熱する方法等が挙げられる。金型中で成形する場合は、金型は、通常100～220℃程度で1～24時間程度加熱される。また、金型から取り出した後、得られたエポキシ樹脂硬化物をさらに180～240℃程度で1～10時間程度かけて後硬化せしめてもよい。

【0032】

最後に本発明のエポキシ組成物を基材に塗布もしくは含浸せしめ、半硬化せしめてなるプリプレグについて説明する。本発明のエポキシ組成物を、必要に応じて溶媒で希釈した後、基材に塗布もしくは含浸せしめ、塗布もしくは含浸された基材を加熱し、該基材中のエポキシ化合物を半硬化せしめることにより、プリプレグを製造することができる。基材としては、例えばガラス繊維織布等の無機質繊維の織布もしくは不織布、例えばポリエステル等の有機質繊維の織布もしくは不織布等が挙げられる。かかるプリプレグを用い、通常の方法により、積層板等を容易に製造することができる。

【実施例】

【0033】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0034】

実施例1 <エポキシ化合物の製造例 その1>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、1-（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）-4-（4-ヒドロキシフェニル）-1-シクロヘキセン50重量部、エピクロルヒドリン200重量部、ジメチルスルホキシド100重量部および水酸化ナトリウム14.8重量部を仕込み、約6kPaまで減圧した後、内温約50℃で4時間還流、反応させた。さらに内温70℃に昇温し、同温度でさらに1時間還流、反応させた。なお、反応の進行に伴って生成した水は反応系外へ留出させた。

【0035】

反応終了後、一旦常圧に戻した後、約7kPaまで減圧し、内温約70℃に昇温し、残存するエピクロルヒドリンを留去した。その後、ジメチルスルホキシド100重量部を仕

込み、内温 70℃ で不溶分を濾別し、得られた濾液を、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶をジメチルスルホキシド 50 重量部で洗浄し、さらにメタノール 100 重量部で 2 回洗浄した後、減圧条件下、80℃ で 12 時間乾燥させ、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン 57 重量部を得た。見掛け収率: 81%、純度: 88.7% (LC 面積百分率値)、透明化温度: 117℃。

【0036】

実施例 2 <エポキシ化合物の製造例 その 2>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた 1 L の四つ口フラスコに、1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-4-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン 30 重量部、エピクロロヒドリン 120 重量部、ジメチルスルホキシド 60 重量部および水酸化ナトリウム 9 重量部を仕込み、約 6 kPa まで減圧した後、内温約 50℃ で 4 時間還流、反応させた。さらに内温 70℃ に昇温し、同温度でさらに 1 時間還流、反応させた。なお、反応の進行に伴って生成した水は反応系外へ留出させた。反応終了後、一旦常圧に戻した後、約 7 kPa まで減圧し、内温約 70℃ に昇温し、残存するエピクロロヒドリンを留去した。その後、ジメチルスルホキシド 90 重量部を仕込み、内温 70℃ で不溶分を濾別し、得られた濾液を、室温まで冷却し、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶をジメチルスルホキシド 45 重量部で 2 回洗浄し、さらにメタノール 50 重量部で洗浄した後、減圧条件下、80℃ で 12 時間乾燥させ、1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)ベンゼン 36 重量部を得た。見掛け収率: 85%、純度: 89.4%、透明化温度: 180℃。

【0037】

実施例 3 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その 1>

前記実施例 1 で得られた 1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン 20 重量部と、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 5 重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。該エポキシ組成物を、ホットステージ (メトラートレド製; FP82HT および FP90) を用いて室温から 180℃ まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を偏光光学顕微鏡 (ニコン製; XTP-11) により観察したところ、約 75~125℃ でフォーカルコニックファン組織が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

【0038】

実施例 4 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その 2>

前記実施例 2 で得られた 1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)ベンゼン 20 重量部と、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 5 重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。該エポキシ組成物を、ホットステージ (メトラートレド製; FP82HT および FP90) を用いて室温から 250℃ まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を偏光光学顕微鏡 (ニコン製; XTP-11) により観察したところ、約 180~230℃ でフォーカルコニックファン組織が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

【0039】

実施例 5 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その 3>

前記実施例 1 で得られた 1-(3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4-(4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン 20 重量部と、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 5 重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。110℃ 程度に加熱した金型の板状の中空部に、溶融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに 100~180℃ 程度で約 10 時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径 1 cm および厚さ 1 mm の円板に切り出し、厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により求めた

厚さ方向および面内方向の熱拡散率と比熱容量と試料の密度の積から算出した。厚さ方向の熱伝導率は $0.45 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $0.43 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【0040】

実施例 6 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その4>

前記実施例 2 で得られた 1- (3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4- (4-オキシラニルメトキシフェニル) ベンゼン 20 重量部と、硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 5 重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。200℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、熔融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに 180~220℃程度で約 10 時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径 1 cm および厚さ 1 mm の円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は $0.48 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $0.48 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【0041】

実施例 7 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その5>

前記実施例 1 で得られた 1- (3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4- (4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン 20 重量部と、硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 5 重量部と、充填材としてアルミナ (昭和電工製、平均粒径 $2 \mu\text{m}$) 60 重量部を混合し、エポキシ組成物を得た。120℃程度に加熱した金型の板状の中空部に、熔融させた該エポキシ組成物を注ぎ込み、さらに 100~180℃程度で約 10 時間静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。該エポキシ樹脂硬化物を、直径 1 cm および厚さ 1 mm の円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は $1.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、面内方向の熱伝導率は $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【0042】

実施例 8 <エポキシ組成物、プリプレグおよび積層板の製造例>

前記実施例 1 で得られた 1- (3-メチル-4-オキシラニルメトキシフェニル)-4- (4-オキシラニルメトキシフェニル)-1-シクロヘキセン 100 重量部と、硬化剤として 1, 5-ジアミノナフタレン (和光純薬製) 20 重量部と、溶剤としてメチルエチルケトン 280 重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た (固形分含量; 30 重量%)。該組成物を、厚さ 0.2 mm のガラス繊維織布に含浸し、加熱乾燥させ、プリプレグを得た。得られたプリプレグを 4 枚重ね、温度 100℃、圧力 4 MPa の条件で 30 分間、続いて温度 175℃、圧力 4 MPa の条件で 90 分間、加熱加圧成形して一体化し、厚さ 0.8 mm の積層板を得た。この積層板から、60 mm×120 mm の板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した (測定条件はプローブ法に準拠し、室温で行った) ところ、 $0.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。

【0043】

比較例 1

ビスフェノール A 型エポキシ化合物 (ジャパンエポキシレジン製; EP-828) 28 重量部と、硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 8 重量部を混合し、比較用の組成物を得た。比較用の組成物をホットステージ (メトラートレド製; FP82HT および FP90) を用いて室温から 180℃まで昇温させ、比較用のエポキシ樹脂硬化物を得た。偏光光学顕微鏡 (ニコン製; XTP-11) により観察したところ、室温から 180℃までの温度で偏光解消が見られず、液晶性を有しないエポキシ樹脂硬化物であることが確認できた。

【0044】

比較例 2

前記比較例 1 で用いたと同じビスフェノール A 型エポキシ化合物 50 重量部と、硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 15 重量部とを混合し、比較用の組成物を得た。100℃程度に加熱された金型の板状の中空部に、該組成物を熔融させて仕込み、100~180℃程度で約 10 時間静置し、比較用の板状エポキシ樹脂硬化物を得た。該エ

ポキシ樹脂硬化物を、直径 1 c m および厚さ 1 c m の円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は 0. 2 1 W / m · K、面内方向の熱伝導率は 0. 1 8 W / m · K であった。

【 0 0 4 5 】

比較例 3

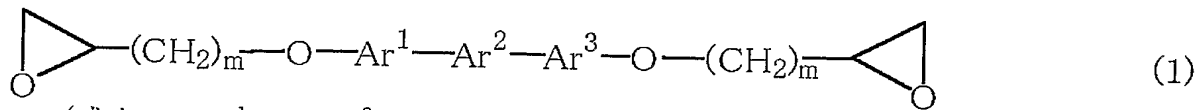
前記比較例 1 で用いたと同じビスフェノール A 型エポキシ化合物 1 0 0 重量部と、硬化剤として 1, 5 - ジアミノナフタレン（和光純薬製）4 0 重量部と、溶剤としてメチルエチルケトン 3 2 7 重量部を混合し、比較用の組成物を得た（固形分含有量：3 0 重量％）。該組成物を、厚さ 0. 2 m m のガラス繊維織布に含浸し、加熱乾燥させ、プリプレグを得た。得られたプリプレグ 4 枚を重ね、温度 1 7 5 °C、圧力 4 M P a の条件で 9 0 分間、加熱加圧成形して一体化し、厚さ 0. 8 m m の積層板を得た。この積層板から、6 0 m m × 1 2 0 m m の板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した（測定条件はプローブ法に準拠し、室温で行った）ところ、0. 4 5 W / m · K であった。

【書類名】要約書

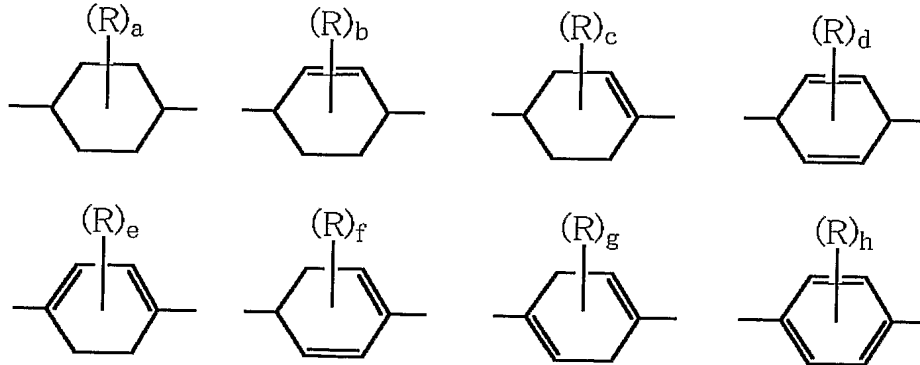
【要約】

【課題】液晶性を示すエポキシ樹脂硬化物の原料となり得る新規なエポキシ化合物であって、より透明化温度の低いエポキシ化合物を提供すること。

【解決手段】式(1)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 はそれぞれ同一または相異なって、下記



で示されるいずれかの二価基を表わし、 m は1～9の整数を表わす。ここで、 R は水素原子または炭素数1～18のアルキル基を表わし、 a は1～8の整数を、 b 、 e および g は1～6の整数を、 c は1～7の整数を、 d および h は1～4の整数を、 f は1～5の整数をそれぞれ表わす。また、上記二価基において、 R が複数のとき、すべての R が同一の基を表わしてもよいし、異なる基を表わしてもよい。)

で示されるエポキシ化合物。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 6 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号
氏 名 住友化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 6 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地
氏 名 株式会社日立製作所
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 6 号
氏 名 株式会社日立製作所